

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59022

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl.⁶
C 01 G 45/00

識別記号 庁内整理番号

F I
C 01 G 45/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-235925

(22)出願日 平成7年(1995)8月23日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 片山 真吾

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 山田 紀子

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 吉永 郁子

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

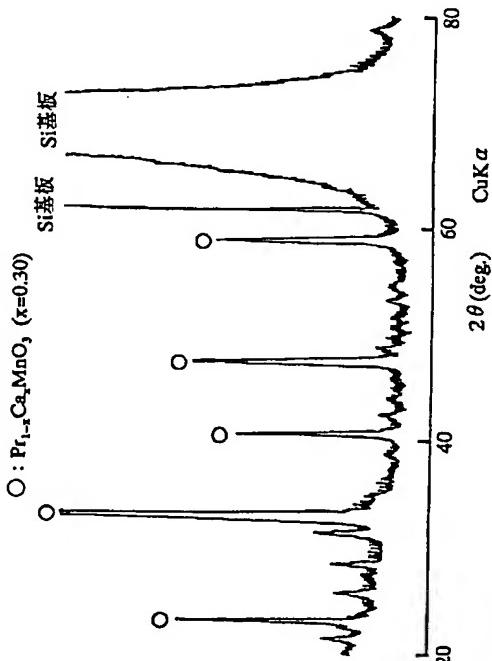
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 Mn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 巨大磁気抵抗効果を有するMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式AMnO_x (但し、AはLa, Pr, Ca, Srの群から選ばれる1種以上の金属からなる)で示されるペロフスカイト型酸化物の金属AのアルコキシドとMnのアルコキシドあるいはアセチルアセトナートの有機溶媒溶液あるいは前記溶液に金属の原子価に対して1.5以下の割合の水を添加して部分加水分解した溶液を基板に塗布した後、乾燥・焼成してMn系ペロフスカイト酸化物薄膜を製造する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $AMnO_x$ （但し、AはLa、Pr、Ca、Srの群から選ばれる1種以上の金属からなる）で示されるペロフスカイト型酸化物の薄膜を製造する方法において、金属AのアルコキシドとMnのアルコキシドの有機溶媒溶液あるいは前記溶液に金属の原子価に対して1.5以下の割合の水を添加して部分加水分解した溶液を基板に塗布した後、乾燥・焼成することを特徴とするMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法。

【請求項2】一般式 $AMnO_x$ （但し、AはLa、Pr、Ca、Srの群から選ばれる1種以上の金属からなる）で示されるペロフスカイト型酸化物の薄膜を製造する方法において、金属AのアルコキシドとMnのアセチルアセトナートの有機溶媒溶液あるいは前記溶液に金属の原子価に対して1.5以下の割合の水を添加して部分加水分解した溶液を基板に塗布した後、乾燥・焼成することを特徴とするMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、巨大磁気抵抗効果を有するMn系ペロフスカイト酸化物薄膜を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】巨大磁気抵抗効果とは磁場をかけたときに電気抵抗が大きく変化することを言い、金属人工格子Fe/Crにおいて発見された。

【0003】これについてCo/Cuそして多くの（Fe、Co、Ni、それらの合金）/（Cu、Ag、Auなどの貴金属あるいはCr、Ru等の遷移金属）人工格子で巨大磁気抵抗効果が発見されている。

【0004】現在、巨大磁気抵抗効果のメカニズムの研究とともにその応用についての研究も盛んに行われている。

【0005】巨大磁気抵抗効果の応用については、軟磁性巨大磁気抵抗効果を目的に保持力差や磁気異方性を利用した巨大磁気抵抗多層薄膜の研究が進んでいる。

【0006】高密度磁気記録の読みだし用磁気抵抗ヘッドへの適用が有望視されているスピンドルバブル巨大磁気抵抗はその代表例である。

【0007】従来、巨大磁気抵抗効果は金属系において見られたが、最近、酸化物系でも巨大磁気抵抗効果が発見された（Nature, vol. 373, No. 2, p. 407-409 (1995)）。

【0008】発見されたMn系ペロフスカイト酸化物は、磁場の印加により構造相転移を起こして大きな電気抵抗変化が生じると考えられている。

【0009】前記酸化物は、酸化物、炭酸塩等を混合し、仮焼（固相反応法）して作製した粉末を成形・焼成して焼結体とし、さらにゾーンメルトして製造される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】Mn系ペロフスカイト酸化物のバルクでは、小型化や他のデバイスと基板上で組み合わせるのが困難であるため、巨大磁気抵抗効果を利用した磁気センサー等の応用範囲が狭い。

【0011】Mn系ペロフスカイト酸化物の巨大磁気抵抗効果の応用範囲を広げるためには、小型化や種々のバターニングができる薄膜製造が望まれる。

【0012】しかし、従来の固相法はバルク形状を作製できるが、薄膜の製造やそのバターニングはできないという問題がある。

【0013】また、固相法では反応温度が高いため、成分の一部の蒸発による組成のずれや炉からの不純物の混入による純度の低下を招く。

【0014】一方、薄膜を製造する方法としてスパッターやCVD等の気相法が考えられるが、減圧や真空容器等が必要となり反応装置が複雑になる。

【0015】さらに、巨大磁気抵抗効果を示すMn系ペロフスカイトのような多成分系では、組成の制御が難しくなる。

【0016】本発明は、上記課題を解決するために創案されたものであり、組成制御が容易で低温合成できるMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法を提供することを目的としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するためになされたものである。即ち、一般式 $AMnO_x$ （但し、AはLa、Pr、Ca、Srの群から選ばれる1種以上の金属からなる）で示されるペロフスカイト型酸化物の金属AのアルコキシドとMnのアルコキシドの有機溶媒溶液あるいは前記溶液に金属の原子価に対して1.5以下の割合の水を添加して部分加水分解した溶液を基板に塗布した後、乾燥・焼成してMn系ペロフスカイト酸化物薄膜を製造する。

【0018】あるいは、金属AのアルコキシドとMnのアセチルアセトナートの有機溶媒溶液あるいは前記溶液に金属の原子価に対して1.5以下の割合の水を添加して部分加水分解した溶液を基板に塗布した後、乾燥・焼成してMn系ペロフスカイト酸化物薄膜を製造する。

【0019】金属アルコキシドのアルコキシ基としては、特に限定しないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基などを用いることができる。

【0020】また、アルコキシ基の一部を β -ジケトン、 β -ケトエステル、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、有機酸等で置換したアルコキシド誘導体も使用できる。

【0021】金属アルコキシドやアセチルアセトナートを溶解する有機溶媒としては、本系の金属アルコキシドが可溶であれば特に限定されないが、メタノール、エタ

20

30

40

50

3

ノール、ブタノール、プロパンノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のアルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いることができる。

【0022】金属アルコキシドやアセチルアセトナートの溶液をそのまま基板に塗布できるが、水を加えて部分加水分解した溶液を基板に塗布しても良い。その際、添加する水の量は、系内の金属の原子価に対して1.5以下が望ましい。1.5を越えると溶液中に析出物が生じて均質な薄膜が作製できない。

【0023】基板への塗布は、スプレーコート法、ディップコート法、スピニコート法等で行われる。

【0024】

【実施例】本発明におけるMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法と、それによって得られたMn系ペロフスカイト酸化物薄膜について以下の実施例によって具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0025】

【実施例1】金属Srを過剰の乾燥エタノールに加え、加熱・還流して反応させ、Srエトキシドのエタノール溶液を調製した。

【0026】前記溶液にLaイソプロポキシドおよびMnエトキシドを $La_{1-x}Sr_xMnO$ ($x = 0.17$) の割合になるように加え、さらにエタノールと等量のエトキシエタノールを加えて、加熱・還流した。

【0027】本溶液をSi基板にスピニコートで塗布し、110°Cで乾燥した。前記塗布・乾燥操作を5回繰り返した後、800°Cで2時間焼成して、 $La_{1-x}Sr_xMnO$ ペロフスカイト薄膜を作製した。

【0028】図1に作製した薄膜のX線回折図を示す。回折ピークから $La_{1-x}Sr_xMnO$ ペロフスカイト相であることがわかる。図2に本薄膜の磁気抵抗の測定結果を示す。磁場をかけると抵抗が急激に低下し、巨大磁気抵抗効果を示した。

【0029】

【実施例2】金属Caを過剰の乾燥エタノールに加え、

4

加熱・還流して反応させ、Srエトキシドのエタノール溶液を調製した。前記溶液にPrイソプロポキシドおよびMnエトキシドを $Pr_{1-x}Ca_xMnO$ ($x = 0.3$) の割合になるように加え、さらにエタノールと等量のエトキシエタノールおよび全金属と等モルのアセト酢酸エチルを加えて加熱・還流した。

【0030】前記溶液に全金属の原子価に対して1モル倍の水を加えてさらに加熱・還流した。得られた溶液をSi基板にスピニコートで塗布し、110°Cで乾燥した。前記塗布・乾燥操作を5回繰り返した後、800°Cで2時間焼成して、 $Pr_{1-x}Ca_xMnO$ ペロフスカイト薄膜を作製した。

【0031】図3に作製した薄膜のX線回折図を示す。回折ピークから $Pr_{1-x}Ca_xMnO$ ペロフスカイト相であることがわかる。図4に本薄膜の磁気抵抗の測定結果を示す。磁場をかけると抵抗が急激に低下し、巨大磁気抵抗効果を示した。

【0032】

【発明の効果】本発明は、以上に示したように構成されるので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0033】本発明のMn系ペロフスカイト酸化物薄膜の製造方法は、構成金属が均一混合された溶液から薄膜が作製されるために、従来の固相法に比べより低温での作製が可能となる。

【0034】これは、焼成装置等のエネルギー消費の節約になるとともに高温における不純物進入を防ぐことになる。さらに、本法では、容易に薄膜が作製できるので磁気センサーとして小型化でき、回路基板に直接作製できる。

【図面の簡単な説明】

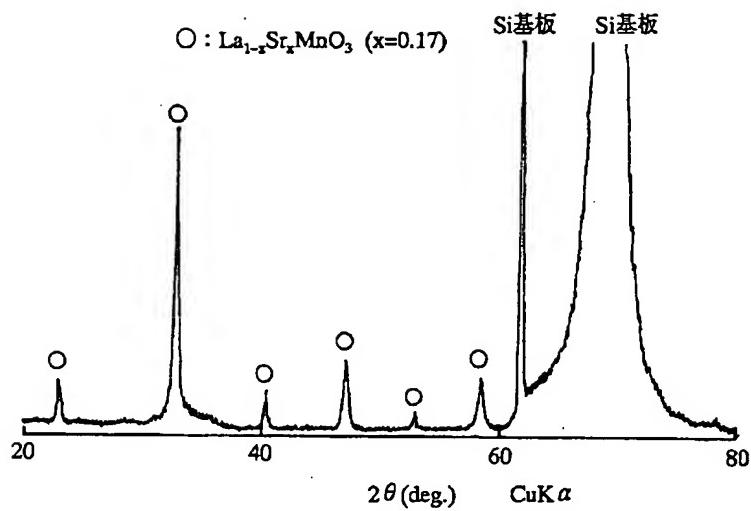
【図1】作製した薄膜のX線回折図である。

【図2】作製した薄膜の印加磁場による抵抗変化を示したグラフである。

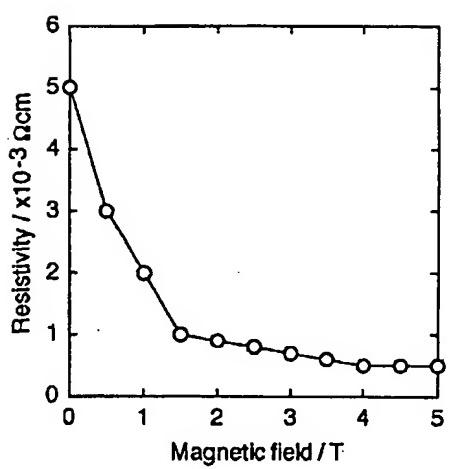
【図3】作製した薄膜のX線回折図である。

【図4】作製した薄膜の印加磁場による抵抗変化を示したグラフである。

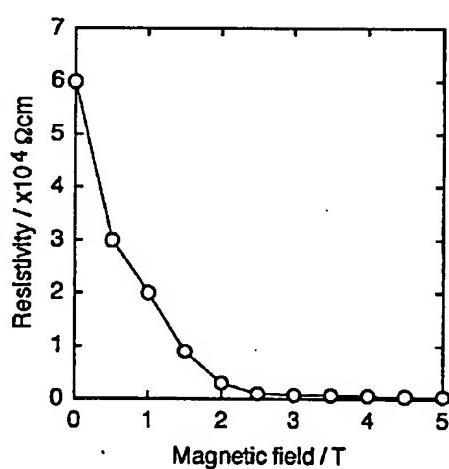
[図1]



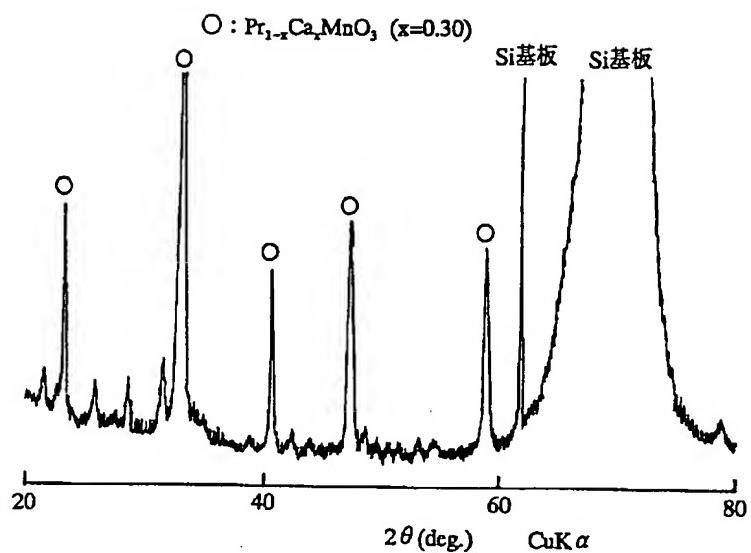
[図2]



[図4]



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059022

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl. C01G 45/00

(21)Application number : 07-235925

(22)Date of filing : 23.08.1995

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(72)Inventor : KATAYAMA SHINGO

YAMADA NORIKO

YOSHINAGA IKUKO

(54) PRODUCTION OF MANGANESE-BASED PEROVSKITE OXIDE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject oxide thin film having extremely great magnetic resistance effect.

SOLUTION: This thin film consisting of an Mn-based perovskite oxide of the formula $AMnO_3$ (A is at least one metal selected from La, Pr, Ca and Sr) is obtained by coating a substrate with an organic solvent solution containing an alkoxide of the metal A and an Mn alkoxide or acetyl acetonate or a solution prepared by incorporating the above solution with water in such a proportion as to be ≤ 1.5 based on the valence of the metal A followed by partial hydrolysis, and then by drying and baking the applied solution.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a method of manufacturing a thin film of a PEROFUSU kite type oxide shown by general formula $AMnO_3$ (however, A consists of La, Pr, Ca, and one or more sorts of metal chosen from a group of Sr). A manufacturing method of Mn system PEROFUSU kite oxide film characterized by drying and calcinating after applying to a substrate a solution which added and carried out partial hydrolysis of the water of 1.5 or less rate to an organic solvent solution or said solution of an alkoxide of the metal A, and an alkoxide of Mn to a metaled valence.

[Claim 2]In a method of manufacturing a thin film of a PEROFUSU kite type oxide shown by general formula $AMnO_3$ (however, A consists of La, Pr, Ca, and one or more sorts of metal chosen from a group of Sr). A manufacturing method of Mn system PEROFUSU kite oxide film characterized by drying and calcinating after applying to a substrate a solution which added and carried out partial hydrolysis of the water of 1.5 or less rate to an organic solvent solution or said solution of an alkoxide of the metal A, and acetylacetonato of Mn to a metaled valence.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of manufacturing Mn system PEROFUSU kite oxide film which has giant magneto-resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]Giant magneto-resistance meant that electrical resistance changed a lot, when a magnetic field was applied, and it was discovered in metal artificial lattice Fe/Cr.

[0003]It ranks next to this and giant magneto-resistance is discovered with many Co/Cu, and (Fe, Co, nickel and those alloys) / (transition metals, such as the precious metals, such as Cu, Ag, and Au, or Cr, and Ru) artificial lattices.

[0004]Now, research on the application is also briskly done with research of the mechanism of giant magneto-resistance.

[0005]About application of giant magneto-resistance, research of the giant magnetoresistance multilayered film which used a holding power difference and magnetic anisotropy for the purpose of soft magnetism giant magneto-resistance is progressing.

[0006]The spin valve giant magnetoresistance by which promising ** of the application to the magnetoresistive head for read-out of high-density magnetic recording is carried out is the example of representation.

[0007]Although giant magneto-resistance was conventionally seen in the metal system, giant magneto-resistance was discovered also oxide stock recently (Nature, vol.373, No.2, p.407-409 (1995)).

[0008]It is thought that discovered Mn system PEROFUSU kite oxide causes tectofacies transition by impression of a magnetic field, and a big electrical resistance change produces it.

[0009]Said oxide fabricates and calcinates the powder which mixed and carried out temporary quenching (solid reaction method) of an oxide, the carbonate, etc., and produced them, uses it as a sintered compact, and zone melt of it is carried out further, and it is manufactured.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Since it is difficult to combine on a miniaturization, other devices, and a substrate in the bulk of Mn system PEROFUSU kite oxide, application ranges, such as a magnetic sensor using giant magneto-resistance, are narrow.

[0011]In order to extend the application range of the giant magneto-resistance of Mn system PEROFUSU kite oxide, thin film fabrication which can perform miniaturization and various patterning is desired.

[0012]However, although the conventional solid phase technique can produce bulk shape, there is a problem that neither manufacture of a thin film nor its patterning can be performed.

[0013]In a solid phase technique, since reaction temperature is high, a gap of the presentation by evaporation of a part of ingredient and the fall of the purity by mixing of the impurity from a furnace are caused.

[0014]On the other hand, although gaseous phase methods, such as a spatter and CVD, can be considered as a method of manufacturing a thin film, decompression, a vacuum housing, etc. are needed and a reaction apparatus becomes complicated.

[0015]In a multicomponent system like Mn system PEROFUSU kite which shows giant magneto-resistance, control of a presentation becomes difficult.

[0016]It is originated in order to solve an aforementioned problem, and composition control is easy for this invention, and an object of this invention is to provide the manufacturing method of Mn system PEROFUSU kite oxide film which can carry out low-temperature composition.

[0017]

[Means for Solving the Problem]This invention is made in order to attain said purpose, namely, general formula $AMnO_3$ (however, A — La, Pr, and Ca.) from one or more sorts of metal chosen from a group of Sr — becoming, after applying a solution which added and carried out partial hydrolysis of the water of 1.5 or less rate to an organic solvent solution or said solution of an alkoxide of the metal A of a PEROFUSU kite type oxide shown, and an alkoxide of Mn to a metaled valence to a substrate, It dries and calcinates and Mn system PEROFUSU kite oxide film is manufactured.

[0018]Or after applying to a substrate a solution which added and carried out partial hydrolysis of the water of 1.5 or less rate to an organic solvent solution or said solution of an alkoxide of the metal A, and acetylacetone of Mn to a metaled valence, it dries and calcinates and Mn system PEROFUSU kite oxide film is manufactured.

[0019]Especially as an alkoxy group of a metal alkoxide, although not limited, a methoxy group, an ethoxy basis, a butoxy group, a propoxy group, a methoxyethoxy group, an ethoxyethoxy basis, etc. can be used, for example.

[0020]An alkoxide derivative which replaced a part of alkoxy group with beta **JIKETON, beta **KETO ester, alkanolamine, alkyl alkanolamine, organic acid, etc. can also be used.

[0021]As an organic solvent which dissolves a metal alkoxide and acetylacetone, A metal alkoxide of this system will not be limited especially if meltable, but alcohol, such as methanol, ethanol, butanol, propanol, methoxy ethanol, and ethoxyethanol, ether, benzene, toluene, xylene, etc. can be used.

[0022]Although a solution of a metal alkoxide or acetylacetone can be applied to a substrate as it is, a solution which added and carried out partial hydrolysis of the water may be applied to a substrate. As for quantity of water to add, in that case, 1.5 or less are desirable to a valence of metal in a system. If 1.5 is exceeded, in a solution, a sludge arises and a homogeneous thin film cannot be produced.

[0023]Spreading to a substrate is performed with a spray coating method, a dip coating method, a spin coat method, etc.

[0024]

[Example]Mn system PEROFUSU kite oxide film obtained by it is concretely explained to be a manufacturing method of Mn system PEROFUSU kite oxide film in this invention according to the following examples. However, this invention is not limited only to these examples.

[0025]

[Example 1] Add metal Sr to superfluous dry ethanol, heat and flow back it, it was made to react, and the ethanol solution of Sr ethoxide was prepared.

[0026]adding La isopropoxide and Mn ethoxide to said solution so that it may become a rate of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.17$) — the ethoxyethanol of ethanol and equivalent weight further — in addition, it heated and flowed back.

[0027]This solution was applied to the Si substrate by the spin coater, and it dried at 110 **. After repeating said spreading / dry operation 5 times, it calcinated at 800 ** for 2 hours, and the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ PEROFUSU kite thin film was produced.

[0028]The X diffraction figure of the thin film produced to drawing 1 is shown. A diffraction peak shows that it is an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ PEROFUSU kite phase. The measurement result of the magnetic resistance of this thin film is shown in drawing 2.

When the magnetic field was applied, resistance fell rapidly, and giant magneto-resistance was shown.

[0029]

[Example 2] Add metal Ca to superfluous dry ethanol, heat and flow back it, it was made to react, and the ethanol solution of Sr ethoxide was prepared. Pr isopropoxide and Mn ethoxide were added to said solution so that it might become a rate of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$), ethanol, equivalent weight of ethoxyethanol, and ethyl acetoacetate of all the metal and equimolar were added further, and heating and flowing back were done.

[0030]Twice as many 1-mol water as this was added to said solution to the valence of all the metal, and it heated and flowed back further. The obtained solution was applied to the Si substrate by the spin coater, and it dried at 110 **. After repeating said spreading / dry operation 5 times, it calcinated at 800 ** for 2 hours, and the $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ PEROFUSU kite thin film was produced.

[0031]The X diffraction figure of the thin film produced to drawing 3 is shown. A diffraction peak shows that it is a $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ PEROFUSU kite phase. The measurement result of the magnetic resistance of this thin film is shown in drawing 4. When the magnetic field was applied, resistance fell rapidly, and giant magneto-resistance was shown.

[0032]

[Effect of the Invention]It comprises this invention, as shown above.

Therefore, an effect which is indicated below is done so.

[0033]Since a thin film is produced from the solution with which composition metal was mixed homogenously, compared with the conventional solid phase technique, production of the manufacturing method of Mn system PEROFUSU kite oxide film of this invention at low temperature is attained.

[0034]This will prevent hot impurity penetration, while becoming saving of energy expenditure, such as a baking apparatus. In this method, since a thin film is easily producible, it can miniaturize as a magnetic sensor, and it produces directly at the circuit board.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an X diffraction figure of the produced thin film.

[Drawing 2]It is the graph which showed the resistance change by the impression magnetic field of the produced thin film.

[Drawing 3]It is an X diffraction figure of the produced thin film.

[Drawing 4]It is the graph which showed the resistance change by the impression magnetic field of the produced thin film.

[Translation done.]